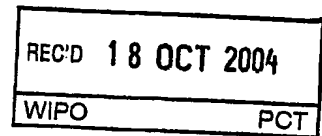


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 44 469.6
Anmeldetag: 25. September 2003
Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Coammoximierung von Ketonen
IPC: C 07 C 249/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Coammoximierung von Ketonen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Coammoximierung, also zur gleichzeitigen Ammoximierung von Ketonen insbesondere von cyclischen Ketonen wie
5 Cyclododecanon und Cyclohexanon. Dabei wird unter Ammoximierung die Herstellung von Oximen aus Ketonen oder Aldehyden mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak und mit einem Katalysator, der im wesentlichen aus Silicium, Titan und Sauerstoff besteht, wie beispielsweise Titansilicalit, verstanden.

10 Die Ammoximierung von Carbonylverbindungen ist in der Literatur oft beschrieben worden. So wird in EP 0 208 311 ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon, Ammoniak, Wasserstoffperoxid und einem Titansilicalit als Katalysator beschrieben. In dieser Schrift wird nur Cyclohexanon als Carbonylverbindung eingesetzt.

15 In EP 0 496 385 wird ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Oximen aus Carbonylverbindungen durch Ammoximierung in flüssiger Phase beschrieben. Es werden zwar verschiedene Carbonylverbindungen wie zum Beispiel Cyclohexanon, Acetophenon oder Cyclododecanon einzeln eingesetzt, aber es wird keinerlei Hinweis für den Einsatz von Mischungen von Carbonylverbindungen gegeben.

20

In EP 0 564 040 wird ein zweistufiges Verfahren zur Ammoximierung von Carbonylverbindungen in flüssiger Phase beschrieben. Auch hier wird jedoch nur die Ammoximierung einer carbonylischen Verbindung beansprucht, es gibt keinen Hinweis auf ggf. mögliche Mischungen von Carbonylverbindungen.

25

In DE-OS 2 111 792 schließlich wird ein Prozess zur Herstellung eines Cyclohexanonoxim/Cyclododecanonoxim-Gemisches beschrieben. Hier wird die Oximbildung nicht durch Ammoximierung, sondern durch klassische Oximbildung durch Umsetzen der Ketone mit Hydroxylamin in Form des Hydroxylaminsulfates erreicht. Das
30 Oximierungsverfahren wird in zwei Stufen durchgeführt, wobei die erste Reaktionsstufe bei einem pH von 3 – 4,5 und bei 80 – 90 °C und die zweite Reaktionsstufe bei einem pH von 5 – 6 und bei 90 – 110 °C ausgeführt wird. Diese zweistufige Fahrweise wird als vorteilhaft beschrieben zur Minimierung der Hydroxylaminzersetzung durch Eisenionen, welche bei

anderen Bedingungen zu hohen Verlusten des relativ teuren Hydroxylamineinsatzstoffes führen würde. Nachteile dieses Verfahrens sind u. a. der Einsatz des relativ teuren Hydroxylaminsulfates und die aufwändige Verfahrensweise in zwei Stufen sowie die genaue Einhaltung von pH-Bedingungen mit einhergehenden zusätzlichem Chemikalienverbrauch in Form von laufend zuzuführender Base z. B. von Ammoniak zur Neutralisation (Beispiel).
5 Ebenso nachteilig ist der durch den Einsatz von Hydroxylaminsulfat verbundene Zwangsanfall an Sulfatsalz, das aufwändig entsorgt werden muss.

Die bekannten Ammoximierungsverfahren ausgehend von einfachen Grundstoffen Ammoniak und Wasserstoffperoxid beziehen sich lediglich auf den Einsatz von carbonylischen Einzelkomponenten, die nach einem für jede Komponente einzeln optimierten Verfahren hergestellt werden.
10

In der Literatur wird jedoch nirgendwo die Herstellung einer Mischung von verschiedenen Ketonoximen wie Cyclododecanonoxim und Cyclohexanonoxim nach einem modernen Ammoximierungsverfahren direkt ausgehend von den einfachen Grundstoffen Ammoniak und Wasserstoffperoxid beschrieben.
15

Ein solches Verfahren hätte jedoch den Vorteil, dass man für das mengenmäßig kleinere Produkt hier beispielsweise Cyclododecanonoxim den Skaleneffekt des mengenmäßig größeren Produktes Cyclohexanonoxim nutzen könnte, also ohne größere zusätzliche Investition z. B. in einer vorhandenen Caprolactamanlage neben Cyclohexanonoxim gleichzeitig auch Cyclododecanonoxim produzieren könnte.
20

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, welches die Ammoximierung von Mischungen von Ketonen, besonders der technisch wichtigen Ketone Cyclohexanon und Cyclododecanon (CDON) nach einem modernen Ammoximierungsverfahren direkt ausgehend von den einfachen Grundstoffen Ammoniak und Wasserstoffperoxid und eines geeigneten Katalysators ermöglicht und das die Nachteile der bisher bekannten Verfahren vermeidet.
25

30

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein

Verfahren nach Anspruch 1. Zweckmäßige Ausformungen und Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

- 5 Dadurch, dass man zur Coammoximierung von mindestens zwei Ketonen, ein Verfahren anwendet, bei dem man ein Gemisch aus mindestens einem cyclischen Keton und mindestens einem weiteren Keton mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid, einem Katalysator, der im wesentlichen aus Silicium, Titan und Sauerstoff besteht, in Gegenwart eines Lösungsmittels in einem Schritt zu einem entsprechenden Gemisch aus Ketonoximen umsetzt, gelingt es, die
10 oben näher bezeichneten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

Als Katalysator wird dabei bevorzugt Titansilicalit eingesetzt.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein Gemisch aus mindestens zwei Ketonen,
15 beispielsweise ein Gemisch aus einem cyclischen und einem nicht cyclischen Keton eingesetzt werden. So können beispielsweise Mischungen aus Aceton und Cyclododecanon oder Acetophenon und Cyclododecanon, aber auch Mischungen anderer Ketone, die als Substrate für die Ammoximierung dienen können, verwendet werden.

- 20 Vorzugsweise wird aber ein Gemisch aus zwei oder mehreren cyclischen Ketonen ausgewählt aus der Gruppe cyclischer Ketone mit 5 bis 20 C-Atomen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe cyclischer Ketone mit 6 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Cyclohexanon und Cyclooctanon, eingesetzt.

- 25 Erfindungsgemäß außerordentlich bevorzugt wird jedoch ein Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclododecanon eingesetzt. In diesem Falle werden vorzugsweise Mischungen von Cyclohexanon und Cyclododecanon in einem Verhältnis von 10 : 1 bis 1 zu 10 Raumteilen, insbesondere von 5 : 1 bis 1 : 5 Raumteilen eingesetzt.

- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Erzeugung von Mischungen von Oximen, bevorzugt cyclischen Oximen, insbesondere Mischungen von Cyclododecanonoxim und Cyclohexanonoxim aus den entsprechenden Ketonen, mit Wasserstoffperoxid und

Ammoniak in Gegenwart eines Katalysatorsystems, wobei das Katalysatorsystem vorzugsweise aus mindestens zwei Komponenten besteht dergestalt, dass eine Komponente auf Basis von Titan, Silizium und Sauerstoff, vorzugsweise in Form eines Titansilikalits, aufgebaut ist und optional eine zusätzliche Komponente aus mindestens einem Ammoniumsalz als Cokatalystor, 5 besteht.

Weiterhin können in dem System noch mindestens ein Lösungsmittel oder mindestens ein Phasenvermittler wie z. B. ein oder mehrere Tenside enthalten sein.

10 Der Titan, Silizium und Sauerstoff enthaltende Katalysator kann als Feststoff sowohl kristallin als Pulver als auch als Formkörper verwendet werden. Wird der Katalysator als Formkörper eingesetzt, können weitere Komponenten, insbesondere neutrale oder saure anorganische oder organische Feststoffe vorhanden sein, wie Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, die im Formkörper als Binder fungieren. Der Katalysator kann in der dem Fachmann geläufigen Weise 15 in einem diskontinuierlichen oder in einem kontinuierlichen Reaktionssystem, z. B. einem kontinuierlich durchströmten Festbettreaktor, eingesetzt werden und die Coammoximierung entsprechend diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

Als homogener Cokatalysator für das erfindungsgemäße Verfahren können alle 20 Ammoniumsalze eingesetzt werden, die in der Reaktionsmischung ausreichend löslich sind und deren Anionen sich nicht nachteilig auf den Verlauf der Reaktion auswirken. Nicht limitierende Beispiele sind Ammoniumsalze von starken Mineralsäuren, wie z. B. Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumsilikat oder Ammoniumnitrat, sowie Ammoniumsalze von ein- oder mehrbasigen Carbonsäuren, wie z. B. Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, 25 Ammoniumpropionat, Ammoniumcitrat oder Ammoniumbenzoat. Die Menge des Ammoniumsalzes kann in weiten Grenzen gewählt werden. Bevorzugt wird das Ammoniumsalz in einer Konzentration von 0,001 mol/kg bis 1 mol/kg im Reaktionsgemisch eingesetzt. Das Ammoniumsalz wird vorzugsweise entweder direkt zur Reaktionsmischung gegeben oder dem zur Reaktion eingesetzten Wasserstoffperoxid zugegeben.

30

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das als Cokatalysator verwendete Ammoniumsalz in der Reaktionsmischung aus einer Brönsted-Säure und dem zur Reaktion

eingesetzten Ammoniak in situ erzeugt. Nicht limitierende Beispiele für geeignete Brönsted-Säuren sind Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Salpetersäure und ein- oder mehrbasige Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Glutarsäure, Citronensäure oder Benzoesäure. Die Brönsted-Säure wird dabei
5 vorzugsweise entweder direkt zur Reaktionsmischung gegeben oder dem zur Reaktion eingesetzten Wasserstoffperoxid zugegeben. Der Cokatalysator verbleibt nach der Reaktion in der wässrigen Phase.

Als Lösungsmittel können mit Wasser wenigstens teilweise mischbare Lösungsmittel, wie
10 aliphatische Alkohole, z. B. Ethanol, Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Iso-Butanol, tert-Butanol, in reiner Form oder als Mischungen verwendet werden. Hierbei bildet sich dann eine flüssige Phase. Es können weiterhin mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, beispielsweise Aromaten wie Toluol oder, $C_6 - C_{12}$ -alicyclische Kohlenwasserstoffe verwendet werden, hierbei bilden sich dann zwei flüssige Phasen. Als nicht mit Wasser mischbare Lösungsmittel
15 sind bevorzugt, Cyclooctan, Cyclododecan und Hexahydrocumol oder Mischungen daraus. Vorteil der letztgenannten Lösungsmittel ist, dass sie gegen Schwefelsäure resistent sind.

Zur Beschleunigung der Reaktion können - insbesondere bei Verwendung von mit Wasser nicht mischbaren Lösemitteln - Phasenvermittler eingesetzt werden.

20 Als Phasenvermittler können alle Tenside und Phasentransferkatalysatoren eingesetzt werden, soweit sie stabil sind, also nicht in situ oxidiert werden. Beispiele für solche Phasenvermittler sind Alkansulfonate, wie etwa Marlon PS 30 der Firma Sasol genannt. Weitere mögliche Phasenvermittler sind quarternäre Ammoniumsalze des Typs $[NR^1R^2R^3R^4]^+ X^-$, wobei die
25 Reste $R^1 - R^4$ unabhängig voneinander aliphatische Kohlenwasserstoffreste von $C_1 - C_{20}$ sein können und X^- ein Anion wie z. B. Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat darstellen.

Beispielsweise können hier vorteilhaft Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumchlorid,
30 Benzyltriethylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Methyltributylammoniumchlorid oder Methyltricaprylammoniumchlorid eingesetzt werden.

Als Phasenvermittler werden bevorzugt Alkansulfonate und/oder quarternäre Ammoniumsalze in einer Konzentration von 0,01 – 5 Gew.% bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung eingesetzt.

- 5 Wasserstoffperoxid wird als wässrige Lösung in handelsüblichen Konzentrationen, bevorzugt im Bereich von 10 % bis 70 %, insbesondere mindestens 30 %ig eingesetzt. Ammoniak wird entweder als konzentrierte, wässrige Lösung (mindestens 20 %ig) oder bevorzugt als reiner Ammoniak in gasförmiger oder kondensierter Form dem Reaktor zugeführt. Vorteile ergeben sich bei der Dosierung von gasförmigen bzw. kondensiertem Ammoniak und bei hoch
- 10 konzentrierten Peroxidlösungen aus der geringeren Menge an eingeführtem Wasser, die bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung abgetrennt werden muss.

- Die Reaktionstemperatur der Ammoximierung liegt im Bereich von 20 bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 120 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 °C. Die
- 15 Reaktion wird dabei entweder bei „Normaldruck“, das heißt dem Dampfdruck des jeweiligen Lösemittels bei der Reaktionstemperatur oder bei einem Überdruck, vorzugsweise zwischen 1 und 10 bar durchgeführt. Der Überdruck kann mit Ammoniak oder einem Inertgas eingestellt werden. Wird der Reaktor verschlossen, steigt der Druck durch Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten in Nebenreaktionen (vor allem Stickstoff und Sauerstoff) während der
- 20 Reaktion an. Vorteilhaft ist es, den Reaktor isobar zu fahren, indem gasförmige Zersetzungsprodukte über einen leichten Abgasstrom beispielsweise mit einem Blasenähler im Labormaßstab oder einem technischen Druckregler kontrolliert entweichen können und gegebenenfalls verbrauchter Ammoniak nachdosiert wird.

- 25 Bei der Ammoximierungsreaktion können Carbonylverbindungen und Wasserstoffperoxid jeweils diskontinuierlich oder kontinuierlich zudosiert werden. Da Zersetzungsreaktionen des H_2O_2 immer nebenbei auftreten, wird für einen vollständigen Keton-Umsatz ein Überschuss an Peroxidlösung benötigt, welcher durch geeignete Reaktionsführung und die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme minimiert werden kann. Bei den Versuchen hat es sich als vorteilhaft
- 30 erwiesen, zu Beginn der Reaktion entweder die Carbonylverbindung vorzulegen oder sie in äquimolaren Mengen parallel zum Wasserstoffperoxid zu dosieren und den benötigten Überschuss an Peroxid nach beendeter Carbonylzugabe gemäß dem Verbrauch nachzudosieren.

Die auf diese Weise hergestellten Mischungen aus verschiedenen Ketonoximen, können im Anschluß auf bekannte Weise wie z. B. Kristallisation, ggf. Destillation etc. in ihre Einzelkomponenten aufgetrennt werden. Genauso gut ist es aber möglich, die Mischungen einer Folgereaktionsstufe zuzuführen und die dann dort anfallenden Produktgemische mit den
5 genannten Trennmethoden aufzutrennen.

Insbesondere ist es von großem Vorteil, die erfindungsgemäß erhaltenen Gemische aus cyclischen Ketonoximen durch Beckmann-Umlagerung in die entsprechenden Lactamgemische umzuwandeln und die so anfallenden Lactame dann zu trennen.

10

Hier ist vor allem die Erzeugung von Mischungen von Lactamen, die ausgewählt sind aus der Gruppe von Caprolactam, Oenanthsäurelactam, Caprylsäurelactam, Pelargonsäurelactam, Caprinsäurelactam, Undecansäurelactam und Laurinlactam, bevorzugt, insbesondere jedoch die Erzeugung von Mischungen aus Caprolactam und Laurinlactam, da diese Produkte häufig zur
15 industriellen Herstellung entsprechender Polyamide eingesetzt werden.

Beispiel

In einen 1,5 l Glas Reaktor wurden 450 g einer Lösung mit 12,5 Gew. % Cyclohexanon (574 mmol) und 12,5 Gew.-% Cyclododecanon (309 mmol), 241 g 25 %ig Ammoniaklösung (3,5
20 mol), 0,39 g Marlon PS30 und 7 g Ammoniumacetat eingefüllt. Die Lösung wurde über ein externes Festbett, das 100 g eines Katalysator bestehend aus 80 % Titansilikalit (TS1) und 20 % Aluminiumoxid enthält mit einer Geschwindigkeit von 300 ml/min gepumpt.

Die Mischung wurde auf 85 °C erhitzt und dann wurden über 8 h 90 g 50 %ige
25 Wasserstoffperoxidlösung (1,32 mol) zugepumpt. Nach dieser Zeit war der Umsatz von Cyclohexanon zu Cyclohexanonoxim vollständig und der Umsatz von Cyclododecanon zu Cyclododecanonoxim 96,5 %.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Coammoximierung von mindestens zwei Ketonen,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass man ein Gemisch aus mindestens einem cyclischen Ketonen und mindestens einem weiteren Keton mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid, einem Katalysator, der im wesentlichen aus Silicium, Titan und Sauerstoff besteht, in Gegenwart eines Lösungsmittels in einem Schritt zu einem entsprechenden Gemisch aus Ketonoximen umsetzt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass zusätzlich mindestens ein Ammoniumsalz als Cokatalysator verwendet wird.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Gemisch aus zwei oder mehreren cyclischen Ketonen ausgewählt aus der Gruppe cyclischer Ketone mit 5 bis 20 C-Atomen einsetzt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Gemisch aus zwei oder mehreren cyclischen Ketonen ausgewählt aus der Gruppe cyclischer Ketone mit 6 bis 12 C-Atomen einsetzt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Gemisch aus cyclischen Ketonen ein Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclododecanon eingesetzt wird.
- 30 6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man Ammoniak in Konzentration von mindestens 20 % in Wasser oder reinen

Ammoniak einsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass man wässriges Wasserstoffperoxid in Konzentration von 10 – 70 % einsetzt.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysator Titansilicalit verwendet wird.

10

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass als Cokatalysator ein Ammoniumsalz einer Mineralsäure und/oder einer Carbonsäure
eingesetzt wird.

15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Cokatalysator in der Reaktionsmischung in situ aus einer Brönsted-Säure und
Ammoniak erzeugt wird.

20

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Ammoniumsalz in einer Konzentration von 0,001 bis 1 mol/kg im
Reaktionsgemisch enthalten ist.

25

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösungsmittel ein mit Wasser wenigstens teilweise mischbares Lösungsmittel oder
ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel verwendet wird.

30

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass bei Verwendung eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels noch zusätzlich ein Phasenvermittler eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,

5 dadurch gekennzeichnet,
dass als Phasenvermittler Alkansulfonate und/oder quarternäre Ammoniumsalze in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, eingesetzt werden.

10 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 20 bis 150 °C liegt.

16. Verfahren nach Anspruch 15,

15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 50 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 °C liegt.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

20 dadurch gekennzeichnet,
dass die Coammoximierung in einem kontinuierlichen oder in einem diskontinuierlichen Reaktionssystem durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktion bei einem Druck von 1 bis 10 bar durchgeführt wird.

19. Verwendung eines gemäß Anspruch 1 bis 18 erhaltenen Gemisches aus cyclischen Ketonoximen zur Herstellung von Lactamen durch Beckmann-Umlagerung.

30

20. Verwendung gemäß Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,

dass die hergestellten Lactame ausgewählt sind aus der Gruppe: Caprolactam, Oenanthsäurelactam, Caprylsäurelactam, Pelargonsäurelactam, Caprinsäurelactam, Undecansäurelactam und Laurinlactam.

Zusammenfassung:

Coammoximierung von Ketonen

- 5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Coammoximierung, also zur gleichzeitigen Ammoximierung von Ketonen, insbesondere von cyclischen Ketonen wie Cyclododecanon und Cyclohexanon. Dabei wird unter Ammoximierung die Herstellung von Oximen aus Ketonen oder Aldehyden mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak und mit einem Katalysator, der im wesentlichen aus Silicium, Titan und Sauerstoff besteht, wie beispielsweise
- 10 Titansilicalit, verstanden.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS


PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

REC'D 10 NOV 2005

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts O.Z. 6262-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/051684	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02.08.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25.09.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C249/04, C07C249/08, C07C251/38		
Anmelder DEGUSSA AG et al.		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 01.04.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 08.11.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Butkowskyj-Walkiw, T Tel. +49 89 2399-8594	



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/051684

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
 - ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden; gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1-7 In der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-20 In der ursprünglich eingereichten Fassung

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/051684

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-20 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-20 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-20 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

D1: US 2003/100795 A1 (HERWIG JUERGEN ET AL) 29. Mai 2003 (2003-05-29)
D2: US 2003/105356 A1 (SCHIFFER THOMAS ET AL) 5. Juni 2003 (2003-06-05)

V.

Im Hinblick auf die im Recherchenbericht genannten Dokumente können die vorliegenden Ansprüche 1-20 als neu (Art. 33(2) PCT) betrachtet werden.

Darüber hinaus beinhalten die Ansprüche 1-20 gegenüber dem nächsten Stand der Technik D3 (DE-A-2 111 792), D1 und D2 eine erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT). Ausgehend von D3, welches eine zweistufige Amoximierung von zwei Ketonen beschreibt, konnte ein Fachmann nicht erwarten, dass die beiden Ketone in einem Schritt amoximiert werden können. Weder D1 noch D2 legen eine Amoximierung eines Gemisches zweier Ketone nahe. Daher ist die erfinderische Tätigkeit anzuerkennen.

VIII.

Anspruch 1 ist zu breit gefasst und nicht vollständig durch die Beschreibung gestützt (Art. 6 PCT).